

DT05 Rec'd PCT/PTO 02 FEB 2005

Dated: _____

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Examiner: Not Yet Assigned

{W:\2024\0202402US0\00345439.DOC [REDACTED] }

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

23.07.03

REC'D 12 SEP 2003

WIPG PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 2 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 1 4 6 0 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 1 4 6 0 3]

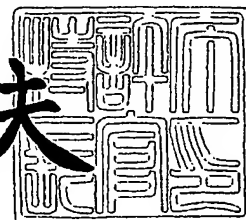
出 願 人 日 本 曹 達 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2002HI18

【提出日】 平成14年 7月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 1/12
C08F265/06

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社
高機能材料研究所内

【氏名】 村本 博雄

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社
高機能材料研究所内

【氏名】 新谷 武士

【特許出願人】

【識別番号】 000004307

【氏名又は名称】 日本曹達株式会社

【代表者】 槻橋 民普

【代理人】

【識別番号】 100107984

【弁理士】

【氏名又は名称】 廣田 雅紀

【選任した代理人】

【識別番号】 100102255

【弁理士】

【氏名又は名称】 小澤 誠次

【選任した代理人】

【識別番号】 100118957

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡 晴子

【選任した代理人】

【識別番号】 100120086

【弁理士】

【氏名又は名称】 ▲高▼津 一也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 044347

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700920

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多分岐高分子化合物、その製造方法及び高分子電解質並びに電池

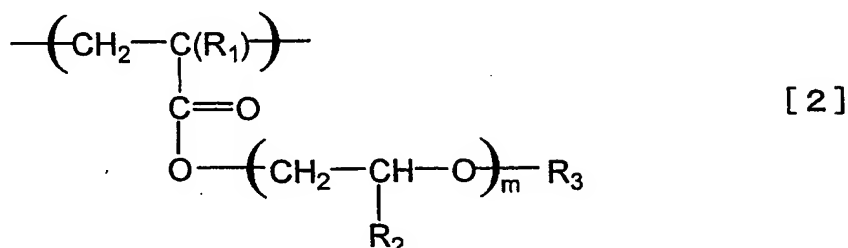
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 [1]



〔式中、Aは下記一般式 [2]〕

【化 1】



〔式中、R₁は、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基

R₂は、水素原子又はメチル基

R₃は、水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基又はシリル基

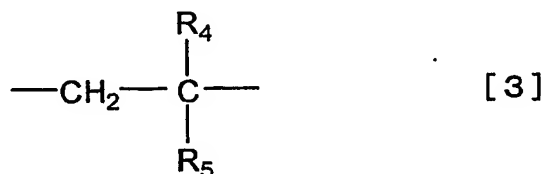
mは、1～100 の整数

を示す。)

で表される繰り返し単位からなる少なくとも 1 種の重合度 10 以上の重合体ブロック鎖であり、

B、Cは下記一般式 [3]

【化 2】



〔式中、R₄は、水素原子又はメチル基

R₅は、アリール基又は置換基を有するアリール基

を示す。)

で表される繰り返し単位からなる重合度 5 以上の重合体ブロック鎖で互いに同一又は相異なってもよい。]

で表されることを特徴とする多分岐高分子化合物。

【請求項 2】 一般式 [1] におけるブロック鎖 A とブロック鎖 B 及びブロック鎖 C との比が、 $A / (B + C) = 1 / 30 \sim 30 / 1$ (重合度比)、数平均分子量が 5,000 ~ 1,000,000 であることを特徴とする請求項 1 記載の多分岐高分子化合物。

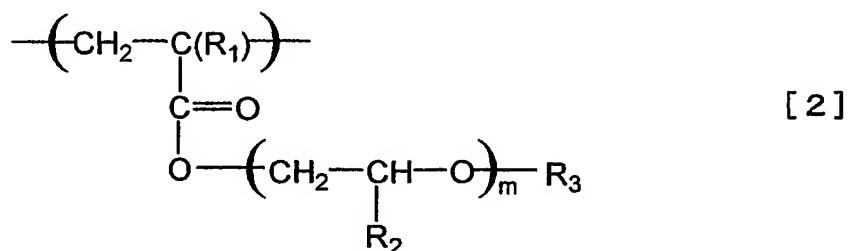
【請求項 3】 ブロック鎖 B 及び／又はブロック鎖 C を構成する繰り返し単位がスチレンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の多分岐高分子化合物。

【請求項 4】 下記一般式 [1]



[式中、A は下記一般式 [2]

【化 3】



(式中、 R_1 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基

R_2 は、水素原子又はメチル基

R_3 は、水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基又はシリル基

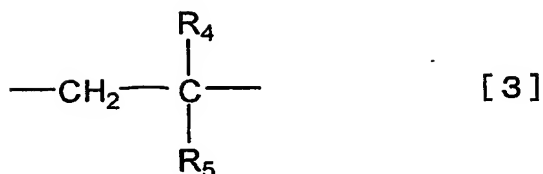
m は、1 ~ 100 の整数

を示す。)

で表される繰り返し単位からなる少なくとも 1 種の重合度 10 以上の重合体ブロック鎖であり、

B、C は下記一般式 [3]

【化 4】



(式中、 R_4 は、水素原子又はメチル基

R_5 は、アリール基又は置換基を有するアリール基を示す。)

で表される繰り返し単位からなる重合度 5 以上の重合体ブロック鎖で互いに同一又は相異なってもよい。]

で表される多分岐高分子化合物の製造方法であって、遷移金属錯体を触媒とし、かつ、ハロゲン原子を 1 又は複数含む有機ハロゲン化合物を開始剤とするリビングラジカル重合法を用いることを特徴とする多分岐高分子化合物の製造方法。

【請求項 5】 一般式 [1] におけるブロック鎖 A とブロック鎖 B 及びブロック鎖 C との比が、 $A / (B + C) = 1 / 30 \sim 30 / 1$ (重合度比)、数平均分子量が 5,000 ~ 1,000,000 であることを特徴とする請求項 4 記載の多分岐高分子化合物の製造方法。

【請求項 6】 ブロック鎖 B 及び／又はブロック鎖 C を構成する繰り返し単位がスチレンであることを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の多分岐高分子化合物の製造方法。

【請求項 7】 さらに、活性化剤を用いることを特徴とする請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の多分岐高分子化合物の製造方法。

【請求項 8】 活性化剤が、ルイス酸及び／又はアミン類であることを特徴とする請求項 7 記載の多分岐高分子化合物の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の多分岐高分子化合物の 1 種又は 2 種以上と、電解質塩の 1 種又は 2 種以上とを含有することを特徴とする高分子電解質。

【請求項 10】 電解質塩が、リチウム塩であることを特徴とする請求項 9 記載の高分子電解質。

【請求項 11】 請求項 9 又は 10 記載の高分子電解質を含有することを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は多分岐高分子化合物及びその製造方法に関する。さらに、本発明は、該多分岐高分子化合物と電解質塩とからなる、リチウム電池などの固体電解質として有用な高分子電解質、及びそれを用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電池は古くから利用されているが、最近では半導体や液晶表示素子とともに情報化産業の基礎部品として非常に重要な部品となっている。特に、携帯電話機やノートブック型パソコンなどの情報機器において、電池の高性能化や小型軽量化などの要求が強く、それに対応するものとしてリチウムイオン型電池が注目されている。リチウムイオン型電池はニッケルカドミウム電池などの他の電池に比べてエネルギー密度が高く急速充電が可能なので、この点からも今後ともその有用性が期待されている。

【0003】

そして、一次電池や二次電池及びコンデンサーなどの電気化学素子においては、電解質として液体が用いられてきたが、液体の電解質は液漏れの心配や長期間の信頼性にかける欠点を有していた。一方、固体電解質はこのような欠点がなく、種々の電気化学素子へ適用すると、素子製造の簡略化が図れると同時に、素子自身の小型化や軽量化が可能となり、さらに液漏れの心配がないため信頼性の高い素子の提供が可能となる。

【0004】

従って、リチウムイオン型電池などにおいて、固体電解質に関する研究開発、とりわけ軽量かつ柔軟で加工が容易な高分子固体電解質に関する研究開発が活発に行われている。

【0005】

殆ど的高分子化合物は絶縁体であるが、ある種の高分子材料、例えばポリエチレンオキサイド (PEO) はリチウム塩のような電解質塩と結晶性の錯体を形成して高いイオン伝導性を示すことが報告されて以来、PEOやその他のポリアルキレンオキサイド、また同様に分子中にイオン解離基を有するポリエチレンイミンやポリホスファゼンなどをマトリックスとする高分子固体電解質の研究が注目されている。とりわけ、ポリアルキレンオキサイドをマトリックスの1成分とした高分子固体電解質の研究が多数報告されており、最近では室温付近のイオン伝導度は $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$ まで改善されている。しかし、高イオン伝導性を得るためにはマトリックス中のポリアルキレンオキサイド含有量を高める必要があり、これは反面電解質膜の強度や耐熱性を著しく低下させるため実用性のある固体電解質を得ることは困難であり、さらに低温、例えば 0°C 以下になると極端にイオン伝導性が低下することも問題である。これに対し、J. Appl. Electrochem., No.5, 63-69 (1975)、特開平5-120912号公報等では、高分子に有機溶媒及び電解質塩を加えたいわゆる高分子ゲル電解質が提案されている。しかしながら、これらの高分子ゲル電解質では、高イオン伝導性は得られるが成膜性や膜強度が劣り、さらに電気化学素子の信頼性、安全性を考慮すると、完全に固体の電解質が望まれている。

【0006】

固体の電解質として、Makromol. Chem., 190, 1069-1078 (1989) にはメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (A) とスチレン (B) とをリビングアニオン重合により共重合させたABA型トリブロック共重合体をマトリックス基材とする高分子固体電解質が提案されている。

この提案におけるA-B-A型トリブロック共重合体は、結果的にスチレンとメタクリル酸エステルとを主鎖としてPEO鎖がグラフトされた構造となっており、構造的にミクロ相分離構造が発現しているものと推定される。この場合、両成分の組成比によりラメラやシリンダーなど様々なミクロ相分離が形成される為PEOのドメインをリチウムイオンの拡散輸送空間として利用することが可能となり、従来の均一系マトリックスを基材とする電解質よりPEO含有量を少なくして高イオン伝導性が得られる可能性がある。しかしながら、前記提案ではリビング

グアニオン重合法で合成されるため共重合形態はA-B-A型に制限され、B-A-B型を得ることは不可能であると考えられていた。成分Aであるメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートのホモポリマーは高分子量体でも室温で液状であり、A-B-A型共重合体を固体電解質のマトリックス基材とするためには成分Aの含有量には制限がある。このことはリチウムイオンの拡散輸送空間としてのPEOドメインの形状及びサイズに制限があることを意味し、実際前記報告においては40℃でのイオン伝導性は 10^{-6} S/cm が限界となっている。

【0007】

その他、高分子固体電解質の技術としては、フッ化ビニリデン系樹脂を使用するもの（特開平10-283839号公報）、アクリル酸系架橋型重合体を使用するもの（特開2001-40168号公報）、オキセタン環含有ポリマーを使用するもの（特開2002-110245号公報）などを代表的なものとして多数の改良技術が開示されているが、イオン伝導度や耐熱性などの諸機能において必ずしも十分に満足されるものではなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点に鑑みてなされたもので、B-A-B型重合体によるミクロ相分離構造を利用して高いイオン伝導性を有する固体電解質の基材となる多分岐高分子化合物及びその製造方法を開発し、さらに該多分岐高分子化合物と電解質塩とからなる、リチウム電池などの固体電解質として有用で、イオン伝導度や耐熱性などの諸機能において十分に優れた高分子電解質を提供することを本発明の課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、B-A-B型ポリマーとして、アルコキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート単位からなるブロック鎖を有するトリブロック共重合体において、その両端にポリスチレンのような剛直なブロック鎖を配した場合、その擬似架橋効果によりアルコキ

シポリエチレングリコール（メタ）アクリレート単位の含有量を増しても固体化が可能となり、結果的に高イオン伝導性が得られることを見出し、リビングラジカル重合法を利用して特定の触媒と開始剤を用いると、かかるB-A-B型ポリマーを製造しうることを確認し、本発明を完成するに至った。

【0010】

本発明は、基本的に次の〔1〕～〔11〕の発明単位から構成される。

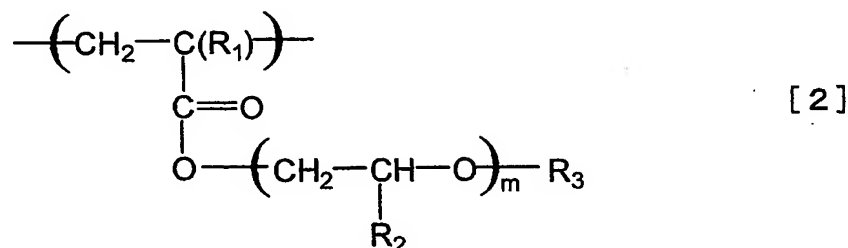
〔1〕 下記一般式〔1〕



〔式中、Aは下記一般式〔2〕

【0011】

〔化5〕



【0012】

（式中、 R_1 は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基

R_2 は、水素原子又はメチル基

R_3 は、水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基又はシリル基

m は、1～100の整数

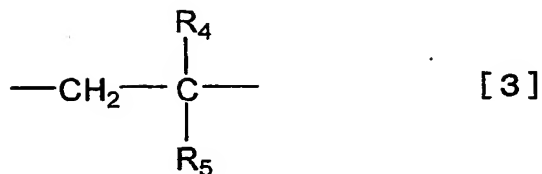
を示す。）

で表される繰り返し単位からなる少なくとも1種の重合度10以上の重合体ブロック鎖であり、

B、Cは下記一般式〔3〕

【0013】

【化6】



【0014】

(式中、R₄は、水素原子又はメチル基R₅は、アリール基又は置換基を有するアリール基
を示す。)で表される繰り返し単位からなる重合度5以上の重合体ブロック鎖で互いに同一
又は相異なってもよい。]

で表されることを特徴とする多分岐高分子化合物。

【0015】

〔2〕一般式〔1〕におけるブロック鎖Aとブロック鎖B及びブロック鎖Cとの
比が、A/(B+C)=1/30~30/1(重合度比)、数平均分子量が5,
000~1,000,000であることを特徴とする、上記の〔1〕における多
分岐高分子化合物。

【0016】

〔3〕ブロック鎖B及び／又はブロック鎖Cを構成する繰り返し単位がスチレン
であることを特徴とする、上記の〔1〕又は〔2〕における多分岐高分子化合物

。

【0017】

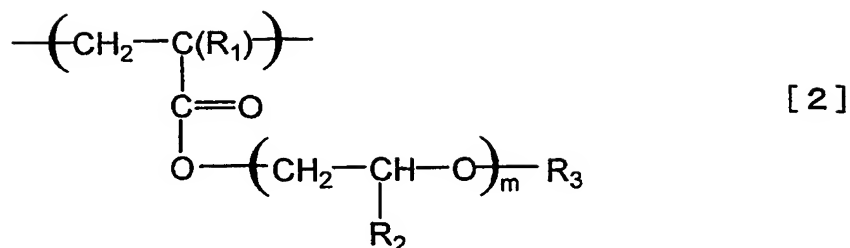
〔4〕下記一般式〔1〕



〔式中、Aは下記一般式〔2〕

【0018】

【化7】



【0019】

(式中、 R_1 は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基

R_2 は、水素原子又はメチル基

R_3 は、水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基又はシリル基

m は、1～100の整数

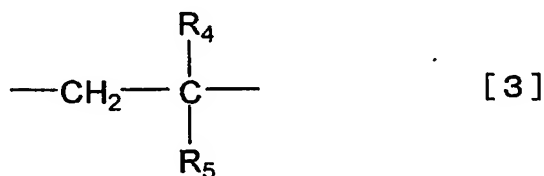
を示す。)

で表される繰り返し単位からなる少なくとも1種の重合度10以上の重合体ブロック鎖であり、

B、Cは下記一般式 [3]

【0020】

【化8】



【0021】

(式中、 R_4 は、水素原子又はメチル基

R_5 は、アリール基又は置換基を有するアリール基

を示す。)

で表される繰り返し単位からなる重合度5以上の重合体ブロック鎖で互いに同一又は相異なってもよい。]

で表される多分岐高分子化合物の製造方法であって、遷移金属錯体を触媒とし、かつ、ハロゲン原子を1又は複数含む有機ハロゲン化合物を開始剤とするリビン

グラジカル重合法を用いることを特徴とする多分岐高分子化合物の製造方法。

【0022】

〔5〕一般式〔1〕におけるブロック鎖Aとブロック鎖B及びブロック鎖Cとの比が、 $A/(B+C) = 1/30 \sim 30/1$ （重合度比）、数平均分子量が5,000～1,000,000であることを特徴とする、上記の〔4〕における多分岐高分子化合物の製造方法。

【0023】

〔6〕ブロック鎖B及び／又はブロック鎖Cを構成する繰り返し単位がスチレンであることを特徴とする、上記の〔4〕又〔5〕における多分岐高分子化合物の製造方法。

【0024】

〔7〕さらに、活性化剤を用いることを特徴とする、上記の〔4〕～〔6〕における多分岐高分子化合物の製造方法。

【0025】

〔8〕活性化剤が、ルイス酸及び／又はアミン類であることを特徴とする、上記の〔7〕における多分岐高分子化合物の製造方法。

【0026】

〔9〕上記の〔1〕～〔3〕における多分岐高分子化合物の1種又は2種以上と、電解質塩の1種又は2種以上とを含有することを特徴とする高分子電解質。

【0027】

〔10〕電解質塩が、リチウム塩であることを特徴とする、上記の〔9〕における高分子電解質。

【0028】

〔11〕上記の〔9〕又〔10〕における高分子電解質を含有することを特徴とする電池。

【0029】

【発明の実施の形態】

以下において、本発明を具体的に詳細に説明する。

1) 本発明の多分岐高分子化合物

本発明の前記一般式〔1〕で表される多分岐高分子化合物は、前記一般式〔2〕で表される繰り返し単位からなるブロック鎖Aの両端に、前記一般式〔3〕で表される繰り返し単位からなるブロック鎖B及びCが結合したB-A-C型のトリブロック共重合体であり、B-A-B型も包括するもので、ブロック鎖Aの側鎖としてポリアルキレンオキサイド鎖を有する櫛型高分子である。一般式〔2〕で表される繰り返し単位中、 R_1 は、水素原子、又はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基を表す。 R_2 は水素原子、又はメチル基を表す。 R_3 は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基などのアルキル基；フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基などのアリール基；ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基などのアシル基；トリメチルシリル基、 t -ブチルジメチルシリル基などのシリル基等をあらわす。 m は、1～100、好ましくは2～50の整数を表す。また、ブロック鎖Aの重合度は、 m 数にもよるが10以上、好ましくは20以上である。一般式〔3〕で表される繰り返し単位中、 R_4 は、水素原子又はメチル基を表し、 R_5 は、フェニル基、置換基を有するフェニル基、ナフチル基などのアリール基を表し、また、ブロック鎖B又はCの重合度は、5以上、好ましくは10以上である。また、ブロック鎖BとCとは、繰り返し単位の種類、重合度が互いに同一、又は相異なってもよい。ブロック鎖Aと、ブロック鎖B及びブロック鎖Cとの構成比は、 $A/(B+C) = 1/30 \sim 30/1$ （重合度比）、また数平均分子量は5,000～1,000,000である。本発明のB-A-C型の多分岐高分子化合物は、ミクロ相分離構造を有するので、高いイオン伝導性を呈するものであって、この構造は、多分岐高分子化合物をアセトンに溶解して製膜したフィルムの電子顕微鏡写真の図1（参考写真1参照）に示されている。

【0030】

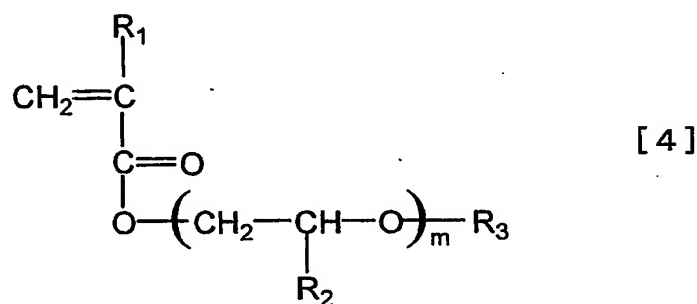
2) 多分岐高分子化合物の製造方法

本発明の多分岐高分子化合物は、以下に詳述する特定の触媒と開始剤を使用するリビングラジカル重合法を用いて製造されることを特徴とする。ブロック共重

合体の製造において、リビングアニオン重合法では、スチレンなどの無極性モノマーの重合末端からメタクリル酸エステルなどの極性モノマーを成長させてブロック共重合体を得ることは可能だが、その逆、極性モノマーの重合末端から無極性モノマーを成長させてブロック共重合体を得ることは不可能である。しかし、リビングラジカル重合法においては、適当な重合開始剤を用いることにより、前記のような制限のない様々な結合形態を有するブロック共重合体の製造が可能となる。本発明の多分岐高分子は、前記リビングラジカル重合法の特徴を利用して下記一般式〔4〕

【0031】

【化9】



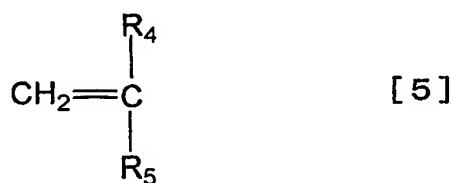
【0032】

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び m は一般式〔2〕におけると同じ意味を表す。)

で表される化合物と、下記一般式〔5〕

【0033】

【化10】



【0034】

(式中、 R_4 、 R_5 は、一般式〔3〕におけると同じ意味を表す。)

で表される化合物とを、遷移金属錯体を触媒、ハロゲン原子を1つないし4つ含む有機ハロゲン化合物を開始剤とするリビングラジカル重合法により共重合させ

ることにより得られる。

【0035】

遷移金属錯体を構成する中心金属としては、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、ロジウム、ニッケル、銅等の周期律表第7～11族元素（日本化学会編「化学便覧基礎編Ⅰ改訂第4版」（1993年）記載の周期律表による）が好ましく挙げられる。中でもルテニウムが好ましい。これらの金属に配位して錯体を形成する配位子としては、特に限定されないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリナフチルホスフィン等の炭素数18～54のトリアリールホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン等の炭素数3～18のトリアルキルホスフィン、トリフェニルホスファイト等のトリアリールホスファイト、ジフェニルホスフィノエタン、ヨウ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、一酸化炭素、水素原子、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロオクタテトラエン、インデン、ノルボルナジエン、ベンゼン、シメン、フェノール、4-イソプロピルトルエン、シクロペンタジエニルトルエン、インデニルトルエン、サリシリデン、2-メチルペンテン、2-ブテン、アレン、フラン、カルボン酸等を好ましい例として挙げることができる。また、含窒素系配位子やカルコゲナイドも有用である。

【0036】

以上例示した配位子のうち、炭化水素配位子は、種々の置換基、例えば、アルキル基（メチル基、エチル基などのC1-C4アルキル基など）、アルケニル基（ビニル基、アリル基などのC2-C5アルケニル基など）、アルキニル基、アルコキシ基（メトキシ基などのC1-C4アルコキシ基など）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基などのC1-C4アルコキシカルボニル基など）、アシル基（アセチル基などのC2-C5アシル基など）、アシルオキシ基（ホルミル基、アセチルオキシ基などのC2-C5アシルオキシ基など）、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基、イミノ基、ニトロ基、シアノ基、チオエステル基、チオケトン基、チオエーテル基、ハロゲン原子（塩素、臭素など）などを有していてもよい。置換基を有する炭化水素配位子としては、例えば、ペンタメチルシクロペンタジエニルなどの1～5個のメチル基で置換さ

れていてもよい環状炭化水素配位子などが例示できる。また、遷移金属錯体は、前記例示した配位子以外に、水酸基、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基など）、アシル基（アセチル、プロピオニル基など）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル、エトキシカルボニル基など）、アセチルアセトナート等の β -ジケトン基、アセチルアセテート等、 β -ケトエステル基、擬ハロゲン基 [CN、チオシアナート (SCN)、セレノシアナート (SeCN)、テルロシアナート (TeCN)、SCSN₃、OCN、ONC、アジド (N₃) など]、酸素原子、H₂O、窒素含有化合物 [NH₃、NO、NO₂、NO₃、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリブチルアミン、1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジメチルイミダゾール-2-イリデン、ピリジン、フェナントロリン、ジフェナントロリンや置換フェナントロリン、2, 2':6', 2''-ターピリジン、ピリジンイミン、架橋脂肪族ジアミン、4-4'-ジ(5-ノニル)-2, 2'-ビピリジン、チオシアネート、O, S, Se, Teの配位したビピリジン、アルキルイミノピリジン、アルキルビピリジニルアミン、アルキル置換トリピリジン、ジ(アルキルアミノ)アルキルピリジン、エチレンジアミンジピリジン、トリ(ピリジニルメチル)アミンなど]等を有していてもよい。

【0037】

本発明の多分岐高分子化合物を得るために用いられる遷移金属錯体として、ルテニウムを中心金属とする遷移金属錯体を代表して例示すると、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリブチルホスフィン)ルテニウム、ジクロロ(トリアルキルホスフィン)p-シメンルテニウム、ジクロロ-ジ(トリシメンホスフィン)スチリルルテニウム、ジクロロ(シクロオクタジェン)ルテニウム、ジクロロベンゼンルテニウム、ジクロロp-シメンルテニウム、ジクロロ(ノルボルナジェン)ルテニウム、シス-ジクロロビス(2, 2'-ビピリジン)ルテニウム、ジクロロトリス(1, 10-フェナントロリン)ルテニウム、カルボニルクロロヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロシクロペンタジエニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジビ

ドロテトラ (トリフェニルホスフィン) ルテニウム等が挙げられ、特にジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム又はクロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム、ジヒドロテトラキス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム等を好ましく例示することができる。さらに、他の遷移金属錯体として、ジ (トリフェニルホスフィン) 二塩化鉄、ジ (トリブチルアミノ) 二塩化鉄、トリフェニルホスフィン三塩化鉄、(1-ブロモ) エチルベンゼン-トリエトキシホスフィン-二臭化鉄、(1-ブロモ) エチルベンゼン-トリフェニルホスフィン-二臭化鉄、(1-ブロモ) エチルベンゼン- [4-4'-ジ (5-ノニル) -2, 2'-ビピリジン] 二臭化鉄、(1-ブロモ) エチルベンゼン-トリ-n-ブチルアミノ-二臭化鉄、(1-ブロモ) エチルベンゼン-トリ-n-ブチルホスフィン-二臭化鉄、トリ-n-ブチルホスフィン-二臭化鉄、[4-4'-ジ (5-ノニル) -2, 2'-ビピリジン] 二臭化鉄、テトラアルキルアンモニウム三ハロゲン化鉄 (I I)、ジカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化鉄 (I I)、ジカルボニルシクロペンタジエニル臭化鉄 (I I)、ジカルボニルシクロペンタジエニル塩化鉄 (I I)、ジカルボニルインデニルヨウ化鉄 (I I)、ジカルボニルインデニル臭化鉄 (I I)、ジカルボニルインデニル塩化鉄 (I I)、ジカルボニルフルオレニルヨウ化鉄 (I I)、ジカルボニルフルオレニル臭化鉄 (I I)、ジカルボニルフルオレニル塩化鉄 (I I)、1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジメチルイミダゾール-2-イリデン塩化鉄、1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジメチルイミダゾール-2-イリデン臭化鉄、などの鉄錯体；ジカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化ルテニウム (I I)、ジカルボニルシクロペンタジエニル臭化ルテニウム (I I)、ジカルボニルシクロペンタジエニル塩化ルテニウム (I I)、ジカルボニルインデニルヨウ化ルテニウム (I I)、ジカルボニルインデニル臭化ルテニウム (I I)、ジカルボニルインデニル塩化ルテニウム (I I)、ジカルボニルフルオレニルヨウ化ルテニウム (I I)、ジカルボニルフルオレニル臭化ルテニウム (I I)、ジカルボニルフルオレニル塩化ルテニウム (I I)、ジクロロ-ジ-2, 6-ビス [(ジメチルアミノ)-メチル] (μ -N₂) ピリジンルテニウム (I I) などのルテニウム錯体；カルボニルシクロペンタジエニルヨウ化ニッケル (I I)、カルボニルシクロペ

ンタジエニル臭化ニッケル (I I)、カルボニルシクロペンタジエニル塩化ニッケル (I I)、カルボニルインデニルヨウ化ニッケル (I I)、カルボニルインデニル臭化ニッケル (I I)、カルボニルインデニル塩化ニッケル (I I)、カルボニルフルオレニルヨウ化ニッケル (I I)、カルボニルフルオレニルヨウ化ニッケル (I I)、カルボニルフルオレニル臭化ニッケル (I I)、カルボニルフルオレニル塩化ニッケル (I I)、o, o'-ジ (ジメチルアミノメチル) フェニルハロゲン化ニッケル、ジトリフェニルホスフィン二臭化ニッケル、ジ (トリ n-ブチルアミノ) 二臭化ニッケル、1, 3-ジアミノフェニル臭化ニッケル、ジ (トリ n-ブチルホスフィン) 二臭化ニッケル、テトラ (トリフェニルホスフィン) ニッケルなどのニッケル錯体；トリカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化モリブデン (I I)、トリカルボニルシクロペンタジエニル臭化モリブデン (I I)、トリカルボニルシクロペンタジエニル塩化モリブデン (I I)、ジ N アリール-ジ (2-ジメチルアミノメチルフェニル) リチウムモリブデン、ジ N アリール- (2-ジメチルアミノメチルフェニル) -メチル-リチウムモリブデン、ジ N アリール- (2-ジメチルアミノメチルフェニル) -トリメチルシリルメチル-リチウムモリブデン、ジ N アリール- (2-ジメチルアミノメチルフェニル) -p-トリル-リチウムモリブデンなどのモリブデン錯体；トリカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化タングステン (I I)、トリカルボニルシクロペンタジエニル臭化タングステン (I I)、トリカルボニルシクロペンタジエニル塩化タングステン (I I) などのタングステン錯体；ジカルボニルシクロペンタジエニルコバルト (I) などのコバルト錯体；トリカルボニルシクロペンタジエニルマンガン (I)、トリカルボニル (メチルシクロペンタジエニル) マンガン (I) などのマンガン錯体；トリカルボニルシクロペンタジエニルレニウム (I)、ジオキソビス (トリフェニルホスフィン) ヨウ化レニウム等のレニウム錯体、トリ (トリフェニルホスフィン) 塩化ロジウムなどのロジウム錯塩、トリフェニルホスフィンジアセチルパラジウムなどのパラジウム錯塩、ジフェナンスロリンや置換フェナンスロリン、2, 2': 6', 2''-ターピリジン、ピリジンイミン、架橋脂肪族ジアミンなどによる銅錯塩、アセチル [4-4'-ジ (5-ニル) -2, 2'-ビピリジン] 銅、六フッ化ホスフィン-ジ [4-4'-ジ (5

ーノニル) - 2, 2'-ビピリジン] 銅、チオシアネート銅、O, S, Se, Te の配位したビピリジン銅、アルキルビピリジニルアミンやアルキル置換トリピリジンやジ (アルキルアミノ) アルキルピリジンやイミノジピリジンやエチレンジアミンジピリジンやトリ (ピリジニルメチル) アミンなどが配位した銅などによる銅錯塩などが挙げられる。特に、ジカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化鉄 (I)、ジカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化ルテニウム (II)、カルボニルシクロペンタジエニルヨウ化ニッケル (II) などが好ましい。これらの遷移金属錯体は、1 種又は 2 種以上組み合わせて使用できる。

【0038】

本発明の多分岐高分子の製造に用いられる有機ハロゲン化合物は、1～4 個又はそれ以上のハロゲン原子 (フッ素、塩素、臭素、ヨウ素など) を含み、遷移金属錯体と作用してラジカル種を発生させることにより重合を開始させる開始剤として用いられる。このような有機ハロゲン化合物は 1 種又は 2 種以上組み合わせて使用できる。有機ハロゲン化合物としては、特に制限されず種々の化合物が使用できるが、例えば、下記式 [6] 又は [7] で表されるハロゲン化合物などが挙げられる

【0039】

【化 11】



【0040】

【化 12】



【0041】

式中、 $R_6 \sim R_7$ は、同一又は相異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ原子を含む有機基を

示す。R₈ は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ原子を含む有機基を示す。R₆~R₈ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ原子を含む有機基は置換基を有していてもよい。Z₁ は、ハロゲン原子又はハロゲン原子を含む有機基を示し、また、Z₂ は、Z₁ 又は R₆~R₇ と同様の意味を表す。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示でき、特に、塩素、臭素、ヨウ素が好ましい。前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基などのC₁-C₁₂アルキル基などが例示できる。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などのC₄-C₁₂シクロアルキル基（好ましくはC₄-C₈シクロアルキル基）などが例示できる。アリール基としては、フェニル、トリル、ナフチル基などのC₆-C₁₂アリール基などが例示でき、アラルキル基としては、ベンジル、フェネチル基などのC₇-C₁₄アラルキル基などが例示できる。ヘテロ原子を含む有機基としては、少なくとも1つのヘテロ原子（窒素、酸素又は硫黄などのヘテロ原子）を含む有機基、例えば、エステル基〔アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などの脂肪族C₁-C₁₀アルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基などのC₆-C₁₂アリールオキシカルボニル基など）、アシルオキシ基（アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基などの脂肪族C₂-C₁₀アシルオキシ基）；ベンゾイルオキシ基などのC₆-C₁₂アリールカルボニルオキシ基など〕、ケトン基（ホルミル基、アセチル基などの脂肪族C₁-C₁₀アシル基；ベンゾイル基などのC₆-C₁₂アリールカルボニル基など）、エーテル基（メトキシ基、エトキシ基などの脂肪族C₁-C₁₀アルコキシ基；フェノキシ基、ナフトキシ基などのC₆-C₁₂アリールオキシ基など）、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基、イミノ基、シアノ基、ニトロ基、チオエステル基、チオケトン基、チオエーテル基（硫化アルキル基、硫化アリール基など）などが例示できる。前記ハロゲン原子以外のR₆~R₈は、前記炭化水素配位子の置換基と同様の置換基などを有していてもよい。

【0042】

好ましいハロゲン化合物には、前記式〔6〕で表されるハロゲン化炭化水素、ハロゲン化エステル（ハロゲン含有エステル）、ハロゲン化ケトン（ハロゲン含有ケトン）、前記式〔7〕で表されるスルホニルハライド（ハロゲン化スルホニル化合物）などが含まれる。前記ハロゲン化炭化水素としては、例えば、ハロアルカン〔塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化エチル、臭化エチル、ヨウ化エチル、塩化*n*-プロピル、臭化*n*-プロピル、ヨウ化*n*-プロピル、塩化イソプロピル、臭化イソプロピル、ヨウ化イソプロピル、塩化*t*-ブチル、臭化*t*-ブチル、ヨウ化*t*-ブチルなどのC1-C12アルキルモノハライド；ジクロロメタン、ジブロモメタン、ジヨードメタン、1,1-ジクロロエタン、1,1-ジブロモエタン、1,1-ジヨードエタン、1-ブロモ-1-クロロエタン、2,2-ジクロロプロパン、2,2-ジブロモプロパン、2,2-ジヨードプロパン、2-クロロ-2-ヨードプロパン、2-ブロモ-2-ヨードプロパンなどのジハロC1-C12アルカン；ハロゲン化シクロアルキル（シクロヘキシルクロライド、シクロオクチルクロライドなどのC5-C10シクロアルキルハライドなど）〕、ハロゲン化アリール（クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化C6-C14アリールなど）、ハロゲン化アラルキル（塩化ベンジル、臭化ベンジル、ヨウ化ベンジル、塩化ベンズヒドリル、臭化ベンズヒドリル、1-フェニルエチルクロリド、1-フェニルエチルブロミド、1-フェニルエチルヨージド、キシリレンジクロリド、キシリレンジブロミド、キシリレンジヨージド、ジクロロフェニルメタン、ジクロロジフェニルメタンなどのC7-C14アラルキルハライドなど）などが挙げられる。ハロゲン含有エステルとしては、例えば、ジクロロ酢酸メチル、トリクロロ酢酸メチル、 α -ブロモフェニル酢酸メチル、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ブロモ-プロピオン酸ヒドロキシエチル、2-ブロモ-プロピオン酸グリシジルメチル、2-ブロモ-プロピオン酸プロペニル、クロロ酢酸ビニル、プロモラクトン、2-ブロモ-プロピオン酸-p-カルボキシルフェノルエチル、2-クロロイソ酪酸メチル、2-クロロイソ酪酸エチル、2-ブロモイソ酪酸メチル、2-ブロモイソ酪酸エチル、2-ヨードイソ酪酸メチル、2-ヨードイソ酪酸エチルなどのハロゲン含

有C2-C12モノカルボン酸のC1-C10アルキルエステルや置換アルキルエステルやアルケニルエステルなど(好ましくはハロゲン含有C4-C8モノカルボン酸のC1-C4アルキルエステルなど); 2-クロロ-2-メチルマロン酸ジメチル、2-クロロ-2-メチルマロン酸ジエチル、2-ブロモ-2-メチルマロン酸ジメチル、2-ブロモ-2-メチルマロン酸ジエチル、2-ヨード-2-メチルマロン酸ジメチル、2-ヨード-2-メチルマロン酸ジエチル、2-ブロモ-2, 4, 4, トリメチル-グルタル酸ジメチルなどのハロゲン含有C1-C14多価カルボン酸のC1-C10アルキルエステル(好ましくはハロゲン含有C2-C8ジカルボン酸のジC1-C4アルキルエステルなど)、ジクロロ酢酸、ジブロモ酢酸、2-クロロイソ酪酸、2-ブロモイソ酪酸などのハロゲン含有C2-C12カルボン酸などが例示できる。ハロゲン含有ケトンとしては、例えば、2-クロロアセトン、1, 1-ジクロロアセトン、エチルクロロメチルケトン、1-ブロモエチルエチルケトンなどのハロゲン化C1-C10アルキル-C1-C10アルキルケトン; 2, 2-ジクロロアセトフェノン、2-ブロモイソブチロフェノンなどのハロゲン化C1-C10アルキル-C6-C12アリアルケトンなどが例示できる。ハロゲン含有ニトリルとしては、2-ブロモプロピオニトリルが例示でき、その系列としてベンジルチオシアネートも使用できる。前記式[6]で表されるハロゲン化合物の他に、3~4個のハロゲン原子を含む有機ハロゲン化合物も開始剤として用いられ、3個のハロゲン原子を含むものとして、クロロホルムなどのトリハロC1-C12アルカン; トリクロロフェニルメタンなどのC7-14アラルキルハライド; アセチルトリ塩化メタンなどのハロゲン含有C2-C12モノカルボン酸のC1-C10アルキルエステル; 1, 1, 1, -トリクロロアセトンなどのハロゲン化C1-C10アルキル-C1-C10アルキルケトンなどが例示でき、4個のハロゲン原子を含むものとして、四塩化炭素、ブロモトリ塩化メタンなどのテトラハロC1-C12アルカンが例示でき、さらには、トリフルオロトリ塩化エタンのような4個を超えるハロゲン原子を含むものさえ用いることができる。

【0043】

前記式[7]で表されるスルホニルハライドとしては、例えば、塩化メタン

ルホニル、臭化メタンスルホニル、ヨウ化メタンスルホニル、塩化クロロメタンスルホニル、臭化クロロメタンスルホニル、ヨウ化クロロメタンスルホニル、塩化ジクロロメタンスルホニル、臭化ジクロロメタンスルホニル、ヨウ化ジクロロメタンスルホニル、塩化プロモメタンスルホニル、臭化プロモメタンスルホニル、ヨウ化プロモメタンスルホニル、塩化ジプロモメタンスルホニル、臭化ジプロモメタンスルホニル、ヨウ化ジプロモメタンスルホニル、塩化ヨードメタンスルホニル、臭化ヨードメタンスルホニル、ヨウ化ヨードメタンスルホニル、塩化ジヨードメタンスルホニル、臭化ジヨードメタンスルホニル、ヨウ化ジヨードメタンスルホニル、塩化トリクロロメタンスルホニルなどの脂肪族スルホニルハライド（特に、メタンスルホニルハライドなどのアルカンスルホニルハライド）；塩化ベンゼンスルホニル、臭化ベンゼンスルホニル、ヨウ化ベンゼンスルホニル、塩化p-メチルベンゼンスルホニル、臭化p-メチルベンゼンスルホニル、ヨウ化p-メチルベンゼンスルホニル、塩化p-クロロベンゼンスルホニル、臭化p-クロロベンゼンスルホニル、ヨウ化p-クロロベンゼンスルホニル、塩化p-メトキシベンゼンスルホニル、臭化p-メトキシベンゼンスルホニル、ヨウ化p-メトキシベンゼンスルホニル、塩化p-ニトロベンゼンスルホニル、臭化p-ニトロベンゼンスルホニル、ヨウ化p-ニトロベンゼンスルホニル、塩化p-フッ化ベンゼンスルホニル、塩化p-カルボキシルベンゼンスルホニル、塩化p-アミノジアゾベンゼンスルホニル、塩化-2, 5ジクロロベンゼンスルホニル、塩化-2, 5ジメトキシベンゼンスルホニル、塩化-2-ヒドロキシー-3, 5ジクロロベンゼンスルホニル、塩化-1-ナフタレンスルホニル、塩化-2-ナフタレンスルホニル、塩化（5-アミノ-2-ナフタレン）スルホニル、塩化1, 4-ジスルホニルベンゼン、二臭化1, 4-ジスルホニルベンゼン、二ヨウ化1, 4-ジスルホニルベンゼン、二塩化2, 6-ジスルホニルナフタレン、二臭化2, 6-ジスルホニルナフタレン、二ヨウ化2, 6-ジスルホニルナフタレンなどの芳香族スルホニルハライドなどが例示できる。さらに、ヘテロ原子を有する他のハロゲン化合物には、ハロゲン化アルコール（2, 2-ジクロロエタノール、2, 2-ジプロモエタノールなどの脂肪族、脂環族又は芳香族ハロゲン化C₁-C₁₀アルコールなど）、ハロゲン化ニトリル（ジクロロアセトニトリル、

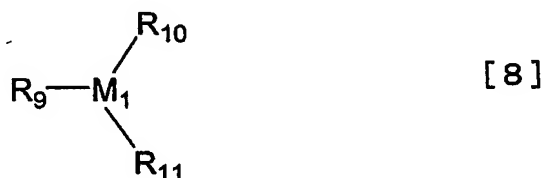
ジブromoアセトニトリルなどのハロゲン化アセトニトリルなど)、ハロゲン化アルデヒド、ハロゲン化アミドなどが例示できる。

【0044】

リビングラジカル重合法においては、さらに、金属錯体に作用することにより、ラジカル重合を促進させる活性化剤として、ルイス酸及び／又はアミン類を使用することが出来る。前記ルイス酸、及びアミン類は、1種又は2種以上組み合わせて使用できる。ルイス酸の種類は特に制限されず、種々のルイス酸、例えば、下記式〔8〕又は〔9〕で表される化合物などが使用できる。

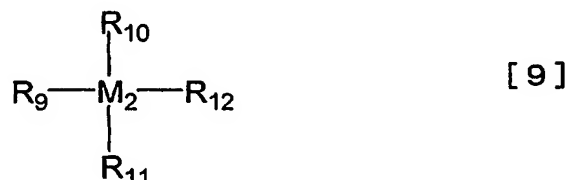
【0045】

【化13】



【0046】

【化14】



【0047】

式中、 M_1 は、周期表3族元素又は周期表13族元素を示し、 M_2 は、周期表4族元素又は周期表14族元素を示す。 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{12}$ は、同一又は相異なっているよく、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を表す。前記 M_1 として、具体的には、周期表3族元素としてスカンジウムSc、イットリウムYなど、周期表13族元素としてホウ素B、アルミニウムAl、ガリウムGa、インジウムIn等を例示することができ、特に、Sc、B、Al、さらにSc、Al等を好ましく例示することができる。前記 M_2 とし

て、具体的には、周期表 4 族元素としてチタン Ti 、ジルコニウム Zr 、ハフニウム Hf など、周期表 14 族元素としてケイ素 Si 、スズ Sn 、鉛 Pb 等を例示することができ、特に、 Ti 、 Zr 、 Sn 等を好ましく例示することができる。

$R_9 \sim R_{12}$ として、具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基などの $C_1 - C_{12}$ アルキル基等、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの $C_4 - C_{12}$ シクロアルキル基（好ましくは $C_4 - C_8$ シクロアルキル基）等、アリール基としては、フェニル、トリル、ナフチル基などの $C_6 - C_{12}$ アリール基等、アラルキル基としては、ベンジル、フェネチル基などの $C_7 - C_{14}$ アラルキル基等を例示することができる。また、シクロアルキルオキシ基として、具体的には、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロオクチルオキシ基などの $C_4 - C_{12}$ シクロアルキルオキシ基、好ましくは $C_4 - C_8$ シクロアルキルオキシ基等、アラルキルオキシ基としては、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などの $C_7 - C_{14}$ アラルキルオキシ基等を例示することができる。

【0048】

前記ハロゲン原子以外の置換基 $R_9 \sim R_{12}$ は、前記炭化水素配位子の置換基と同様の置換基などを有していてもよい。例えば、アリールオキシ基は、芳香環上に置換基、例えば $C_1 - C_5$ アルキル基等を一つ又はそれ以上有していてもよく、このような置換アリールオキシ基の具体例としては、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2-エチルフェノキシ基、3-エチルフェノキシ基、4-エチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジエチルフェノキシ基、2, 6-ジイソプロピルフェノキシ基、2, 6-ジー- n -ブチルフェノキシ基、2, 6-ジー- t -ブチルフェノキシ基などが挙げられる。好ましい $R_9 \sim R_{12}$ は、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、アルキル基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 s -ブトキシ基、 t -ブトキシ基等のアルコキシ基等である。

【0049】

前記式 [8] で表される化合物としては、例えば、アルミニウムアルコキシド

[アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ *s*-ブトキシド、アルミニウムトリ *t*-ブトキシド、アルミニウムトリフェノキシドなどのアルミニウムの C1-C4 アルコキシド又はアリールオキシド；メチルアルミニウムビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノキシド)、メチルアルミニウムビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリールオキシドなど]、アルミニウムハライド(三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三ヨウ化アルミニウムなどのアルミニウムトリハライドなど)等のアルミニウム系ルイス酸；前記アルミニウム系ルイス酸に対応するスカンジウム系ルイス酸(スカンジウムトリイソプロポキシドなどのスカンジウムアルコキシド、三塩化スカンジウム、三臭化スカンジウム、三ヨウ化スカンジウムなどのスカンジウムハライドなど)などが例示できる。

【0050】

前記式[9]の化合物としては、例えば、チタンアルコキシド(チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ *n*-プロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ *n*-ブトキシド、チタンテトラ *t*-ブトキシド、チタンテトラフェノキシド、クロロチタントリイソプロポキシド、ジクロロチタンジイソプロポキシド、トリクロロチタンイソプロポキシドなど)；チタンハライド(四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなど)などのチタン系ルイス酸；前記チタン系ルイス酸に対応するジルコニウム系ルイス酸(ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ *n*-プロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ *n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ *t*-ブトキシドなどのジルコニウムアルコキシド、四塩化ジルコニウム、四臭化ジルコニウム、四ヨウ化ジルコニウムなどのジルコニウムハライドなど)；前記チタン系ルイス酸に対応するスズ系ルイス酸(スズテトライソプロポキシドなどのスズアルコキシド、四塩化スズ、四臭化スズ、四ヨウ化スズなどのスズハライドなど)などが例示できる。

【0051】

これらの中でも好ましいルイス酸として、アルミニウム、スカンジウム、チタ

ン、ジルコニウム及びスズから選択された金属化合物（特に金属アルコキシド）が含まれ、例えば、アルミニウムアルコキシド（アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ *s*-ブトキシド、アルミニウムトリ *t*-ブトキシドなど）、スカンジウムアルコキシド（スカンジウムトリイソプロポキシドなど）、チタンアルコキシド（チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ *n*-ブトキシド、チタンテトラ *t*-ブトキシド、チタンテトラフェノキシドなど）、ジルコニウムアルコキシド（ジルコニウムテトライソプロポキシドなど）、スズアルコキシド（スズテトライソプロポキシドなど）などが例示できる。

【0052】

また、アミン類としては、2級アミン、3級アミン、含窒素芳香族複素環化合物等、含窒素化合物であれば、特に制限されないが、特に、2級アミン、3級アミンを好ましく例示することができる。2級アミンとして、具体的には、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ピロリジン、ピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ピペラジン、モルホリン等を例示することができ、3級アミンとして具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノン-5-エン、1, 4-ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン、1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンダー7-セン等を例示することができる。また、同一分子内に、1級アミン部分、2級アミン部分、及び3級アミン部分から選ばれる少なくとも2つ以上を有する化合物をも使用することができ、そのような化合物として具体的には、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチルペンタミン、4-(2-アミノエチル) ピペリジン等を例示することができる。遷移金属錯体とルイス酸又はアミン類との割合は、前者/後者 = 0.05/1 ~ 10/1（モル比）、好ましくは0.1/1 ~ 5/1（モル比）程度である。

【0053】

一般式〔1〕における本発明の多分岐高分子化合物は、一般式〔4〕を重合させて得られるブロック鎖Aと、一般式〔5〕を重合させて得られるブロック鎖B及びCが、



の形態で結合したものである。

本発明の多分岐高分子化合物の製造方法としては2種類の方法があり、1つは前記したハロゲン原子を1つ含む有機ハロゲン化合物を開始剤として、一般式〔5〕の化合物、一般式〔4〕の化合物、一般式〔5〕の化合物の順に逐次的に共重合させる方法であり、この方法では、重合体ブロック鎖Bと、重合体ブロック鎖Cとが同一、又は相異なる多分岐高分子が得られる。もうひとつの方法は、前記したハロゲン原子を2つ含む有機ハロゲン化合物を開始剤として、一般式〔4〕の化合物を重合させた後、一般式〔5〕の化合物を共重合させる方法であり、この方法では、重合体ブロック鎖Bと重合体ブロック鎖Cとが同一な多分岐高分子が得られる。また、共重合は、連続的に進めても、また、断続的にすすめてもよい。例えば、前記後者の製造方法において、一般式〔4〕の化合物の重合が完了したことを確認後、反応系に一般式〔5〕の化合物を加えて共重合を連続的に進める方法、又は、一般式〔4〕の化合物の重合が未完了でも所望の分子量に到達したことが確認された段階で一旦系外に重合体を取り出し、得られた重合体をダイマー開始剤とする反応系へ一般式〔5〕の化合物を加えて共重合を断続的に進める方法、いずれの方法でも良い。

【0054】

重合方法は、特に制限されず、慣用の方法、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、又は乳化重合などが採用できるが、溶液重合が特に好ましい。溶液重合を行う場合、溶媒としては特に制限されず、慣用の溶媒、たとえば、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）、脂環族炭化水素類（シクロヘキサンなど）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、オクタンなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなど）、エーテル類（テトラヒドロフラン、ジオキサンなど）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、アミド類（N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミドなど）、

スルホキシド類（ジメチルスルホキシドなど）、アルコール類（メタノール、エタノールなど）、多価アルコール誘導体類（エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートなど）などが使用できる。このような溶媒は単独又は2種以上混合して使用できる。重合は、通常、真空又は窒素、アルゴン等の不活性ガスの雰囲気下、温度0～200℃、好ましくは40～150℃、常圧又は加圧下において行なうことが出来る。共重合反応過程の追跡及び反応終了の確認は、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、ゲル浸透クロマトグラフィー、膜浸透圧法、 ^1H NMRなどにより容易に確認することが出来る。共重合反応終了後は、例えば減圧下で未反応成分や溶媒を除去したり、例えば貧溶媒中へ投入し、析出したポリマー分を濾過、乾燥させるなど、通常分離精製法を適用することにより多分岐高分子重合体を分離することが出来る。

【0055】

3) 本発明の高分子電解質

本発明の高分子電解質は、本発明の多分岐高分子重合体からなる基材高分子と電解質塩とを含有してなるものである。電解質塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 LiSCN 、 LiI 、 NaCF_3SO_3 、 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 などの電解質塩として公知のアルカリ金属塩が挙げられるが、中でも Li 塩が好ましい。これらの電解質塩は、単独又は2種以上の混合塩として用いられる。これら電解質塩の添加量は、高分子電解質の基材高分子である多分岐高分子中のアルキレンオキサイドユニットに対して、0.005～80モル%、好ましくは0.01～50モル%の範囲である。本発明の高分子電解質は、本発明の多分岐高分子化合物に電解質塩を添加混合（複合）させることにより製造することが出来る。添加複合させる方法には特に制限はないが、例えば、多分岐高分子化合物と電解質塩とをアセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリルなどの適当な溶媒に溶解させ、溶媒を蒸発除去する方法、多分岐高分子と電解質塩とを常温又は加熱下に機械的に混合する方法等が挙げられる。本発明の高分子電解質は、イオン伝導度に優れた固体電解質とし

て電池などの電気化学素子に重用されると期待できるものである。

【0056】

【実施例】

以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。ただし、本発明の範囲は、下記の実施例により何ら制限を受けるものではない。

実施例 1.

ブロック鎖Aをポリーメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ブロック鎖Bをポリスチレンとする、B-A-B型多分岐高分子化合物の合成
＜ブロック鎖Aの合成＞

アルゴン雰囲気下において、トルエン 89.40 g にジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム 0.05 g（0.05 mmol）、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（日本油脂（株）製、ブレンマー PME-400、前記一般式〔4〕において $m=9$ ） 22.35 g（45.0 mmol）を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン 0.03 g（0.2 mmol）、2,2-ジクロロアセトフェノン 0.02 g（0.1 mmol）を加え、攪拌下、80℃に加温して重合反応を開始させた。重合反応を開始して 22 時間経過後に、重合反応系を 0℃に冷却することにより重合反応を停止させた。重合率は 55.0%であった。ついで重合液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマー等を除去した後、トルエンを減圧下に留去してポリーメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（P-PME 400-1 と略す）を得た。得られた P-PME 400-1 は、数平均分子量（ M_n ）= 122500 の単峰性ポリマーであった。

【0057】

＜B-A-B型多分岐高分子化合物の合成＞

アルゴン雰囲気下において、トルエン 20.37 g に、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム 0.01 g（0.01 mmol）、P-PME 400-1 6.13 g（0.05 mmol）、スチレン 2.60 g（25 mmol）、n-オクタン 0.57 g（5.0 mmol）を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン 0.01 g（0.1 mmol）

）を加え、攪拌下、100℃に加温して重合反応を開始させた。重合反応を開始して22時間経過後に、重合反応系を0℃に冷却することにより重合反応を停止させた。スチレンの重合率は26%であった。重合液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマーを除去した後、トルエンを減圧下に留去して、メトキシポリエチレングリコールをグラフト鎖とするポリマー（スチレン-b-PME-400-b-スチレン）の構造を有する多分岐高分子化合物を得た。得られた多分岐高分子化合物は、ブロック鎖Aとブロック鎖Bとの比率が $A/B = 2.06/1$ （重合度比）、 $M_n = 135000$ の単峰性ポリマーであった。また、得られた多分岐高分子化合物をアセトンに溶解して製膜したフィルムの電子顕微鏡写真を図1（参考写真1参照）に示す。図1（参考写真1参照）から、この多分岐高分子重合体はネットワーク型のマイクロ相分離構造を有することがわかる。

【0058】

<イオン伝導度測定>

アルゴン雰囲気下において、上記の操作で得られた多分岐高分子化合物1gをアセトン25mlに溶解させ、得られた溶液に電解質塩として $LiClO_4 \cdot 0.03g$ を加えて均一に溶解させた後、テフロン（R）板上に流延し、室温で24時間放置した後、60℃で24時間減圧乾燥して均一な固体電解質膜を得た（膜厚140 μm ）。アルゴン雰囲気下において、この膜を白金板に挟み、周波数5H \sim 10MHzのインピーダンスアナライザー（Solartron-1260型）を用いて複素インピーダンス解析によりイオン伝導度を測定した。その結果、イオン伝導度は、23℃で $4.5 \times 10^{-4} S/cm$ であった。

【0059】

比較例1.

ブロック鎖Aをポリメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ブロック鎖BをポリスチレンとするA-B-A型多分岐高分子化合物の合成

アルゴン雰囲気下において、 α -メチルスチレンテトラマーナトリウム0.15mmolを含むテトラヒドロフラン溶液200mlに、-78℃において攪拌下にスチレン2.05g（19.2mmol）を添加して1時間重合反応を行った。反応系から重合液を少量採取し、ガスクロマトグラフィ分析を行ったとこ

る重合は完結しており、又、GPC分析の結果生成したポリマーは $M_n = 13000$ の単峰性ポリマーであった。ついで、反応系の温度を -40°C に上げ、反応系へジフェニルエチレン 0.31 mmol を加えた後、 PME-400 18.10 g (36.5 mmol)を滴下し、2時間共重合反応を継続した後、メタノールを加えて反応を停止した。反応系から重合液を少量採取し、GC分析を行ったところ共重合は完結しており、また、GPC分析の結果生成したコポリマーは $M_n = 130000$ の単峰性ポリマーであった。ついで、反応液からテトラヒドロフランを減圧下に除去してメトキシポリエチレングリコールをグラフト鎖とするポリマー ($\text{PME 400-b-スチレン-b-PME 400}$) の構造を有する多分岐高分子化合物を得た。この多分岐高分子化合物は、実施例1における多分岐高分子化合物とほぼ同一の組成、分子量を有するものであるが、スチレンセグメントによる擬似架橋効果が発現しない為室温付近において高粘度の液体であり、成膜、イオン伝導度測定は不可能であった。

【0060】

実施例2.

ブロック鎖Aをポリ-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ブロック鎖Bをポリスチレンとする、B-A-B型多分岐高分子化合物の合成
＜ブロック鎖Aの合成＞

アルゴン雰囲気下において、トルエン 115.80 g にジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 0.10 g (0.1 mmol)、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (日本油脂 (株) 製、ブレンマーPME1000、ポリエチレングリコールの重合度23) 28.95 g (26.0 mmol)を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン 0.05 g (0.4 mmol)、2,2-ジクロロアセトフェノン 0.04 g (0.2 mmol)を加え、攪拌下、 80°C に加温して重合反応を開始させた。重合反応を開始して48時間後に、反応溶液を 0°C に冷却することにより、重合反応を停止させた。重合転化率は50%であった。ついで、重合液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマー等を除去した後、トルエンを減圧下に留去してポリ-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (P-PME1000と略す)を得た。得られ

たP-PME1000は、数平均分子量(M_n) = 70000 (重合度63)の単峰性ポリマーであった。

【0061】

<B-A-B型多分岐高分子化合物の合成>

アルゴン雰囲気下において、トルエン32.62gにクロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.02g(0.02mmol)、P-PME1000 7.00g(0.10mmol)、スチレン6.98g(67mmol)及びn-オクタン0.57g(5.0mmol)を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.03g(0.2mmol)を加え、攪拌下、100℃に加温して重合反応を開始させた。重合反応を開始して45時間後に、反応溶液を0℃に冷却することにより、重合反応を停止させた。スチレンの重合転化率は57%であった。ついで、反応液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマーを除去した後、溶媒を減圧下に留去して、メトキシポリエチレングリコールをグラフト鎖とするポリマー(スチレン-b-PME1000-b-スチレン)の構造を有する多分岐高分子化合物を得た。得られた多分岐高分子化合物は、ブロック鎖Aとブロック鎖Bとの比率が、 $A/B=1/6$ (重合度比)、 $M_n=108000$ の単峰性ポリマーであった。また、得られた多分岐高分子化合物をアセトンに溶解して製膜したフィルムの電子顕微鏡観察を行った結果、実施例1で得られた多分岐高分子化合物と同様のネットワーク型ミクロ相分離構造が観察された。

【0062】

<イオン伝導度の測定>

実施例1におけると同様の方法でイオン伝導度を測定した。その結果、イオン伝導度は、23℃で $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

【0063】

比較例2.

ブロック鎖Aをポリ-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ブロック鎖Bをポリ-メタクリル酸メチルとするB-A-B型多分岐高分子化合物の合成

アルゴン雰囲気下において、トルエン 32.69 g にジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 0.05 g (0.05 mmol)、実施例 2 で得られた P-PME1000 7.00 g (0.10 mmol)、メタクリル酸メチル (MMA と略す) 7.01 g (70 mmol)、n-オクタン 0.57 g (5.0 mmol) を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン 0.03 g (0.2 mmol) を加え、攪拌下、80℃ に加温して重合反応を開始させた。重合反応を開始して 20 時間後に、反応溶液を 0℃ に冷却することにより、重合反応を停止させた。MMA の重合率は 55% であった。ついで、反応液のカラム精製を行って、金属錯体、未反応モノマーを除去した後、溶媒を減圧下に留去して、メトキシポリエチレングリコールをグラフト鎖とするポリマー (MMA-b-PME1000-b-MMA) の構造を有する多分岐高分子化合物を得た。得られた多分岐高分子化合物は、ブロック鎖 A とブロック鎖 B との比率が、 $A/B = 1/6$ (重合度比)、 $M_n = 107000$ の単峰性ポリマーであった。また、得られた多分岐高分子化合物をアセトンに溶解して製膜したフィルムの電子顕微鏡観察を行った結果、ミクロ相分離構造は観察されず均一構造であった。

【0064】

<イオン伝導度の測定>

実施例 1 におけると同様の方法でイオン伝導度を測定した所、23℃ で $2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。

【0065】

実施例 3.

ブロック鎖 A をポリ-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ブロック鎖 B をポリスチレンとする B-A-B 型多分岐高分子化合物の合成

<ブロック鎖 A の合成>

アルゴン雰囲気下において、水 69.53 g に、塩化銅 [1] 0.05 g (0.5 mmol)、ピピリジン 0.16 g (1.0 mmol)、ブレンマー PME-400 (前記) 29.80 g (60 mmol) を加えて均一に混合後、2,2-ジクロロアセトフェノン 0.09 g (0.5 mmol) を加え、攪拌下、室温で重合反応を開始させた。重合反応を開始して 5 時間経過後に、反応系を 0℃

に冷却することにより、重合反応を停止させた。重合転化率は90%であった。反応液にTHF 500 ml、過剰の硫酸マグネシウムを加え、濾過後、濾液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除去した。ついで、溶媒を減圧下に留去してポリーメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (P-PME 400-2 と略す) を得た。得られたP-PME 400-2 は、 $M_n = 55000$ (重合度110) の単峰性ポリマーであった。

【0066】

<A-B-A型多分岐高分子化合物の合成>

アルゴン雰囲気下において、トルエン14.58 gに、塩化銅 [1] 0.01 g (0.1 mmol)、ピピリジン0.03 g (0.2 mmol)、P-PME 400-2 5.00 g (0.09 mmol)、スチレン1.25 g (12 mmol)、n-オクタン0.11 g (1.0 mmol) を加えて均一に混合後、攪拌下、100℃に加温することにより重合反応を開始させた。重合反応を開始して25時間後に、反応溶液を0℃に冷却することにより、重合反応を停止させた。スチレンの重合転化率は70%であった。ついで、反応液のカラム精製を行って金属錯体を除去した後、溶媒を減圧下に留去して、メトキシポリエチレングリコールをグラフト鎖とするポリー (スチレン-b-PME 400-b-スチレン) の構造を有する多分岐高分子化合物を得た。得られた多分岐高分子化合物は、ブロック鎖Aとブロック鎖Bとの比率が $A/B = 1.2/1$ (重合度比)、 $M_n = 65000$ の単峰性ポリマーであった。また、得られた多分岐高分子化合物をアセトンに溶解して製膜したフィルムの電子顕微鏡観察を行った結果、実施例1で得られた多分岐高分子化合物と同様のネットワーク型のマイクロ相分離構造が観察された。

【0067】

<イオン伝導度測定>

実施例1におけると同様の方法でイオン伝導度を測定した。その結果、イオン伝導度は、23℃で $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0068】

[実験結果の考察]

以上の実施例及び比較例の結果は、本発明のリビングラジカル重合法で重合したB-A-B型高分子化合物がマイクロ相分離構造を発現し、優れたイオン伝導度を有することを示している（実施例1及び3と比較例1との対比）。また、リビングラジカル重合法で重合したB-A-B型高分子化合物でも、B成分が本発明の規定外のものでは、マイクロ相分離構造が観察されずイオン伝導度も低く固体電解質材料として劣っているものである（実施例2と比較例2との対比）。

【0069】

【発明の効果】

本発明のリビングラジカル重合法で重合したB-A-C型多分岐高分子化合物は、マイクロ相分離構造を発現して優れたイオン伝導度を示し、リチウム電池などの電気化学素子に使用される固体電解質材料として有用であって、素子の小型化や軽量化に寄与するという顕著な効果を奏するものである。また、本発明の多分岐高分子化合物の製造方法によると、リビングラジカル重合法において極性モノマーの重合末端から無極性モノマーを成長させてB-A-C型多分岐高分子化合物を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

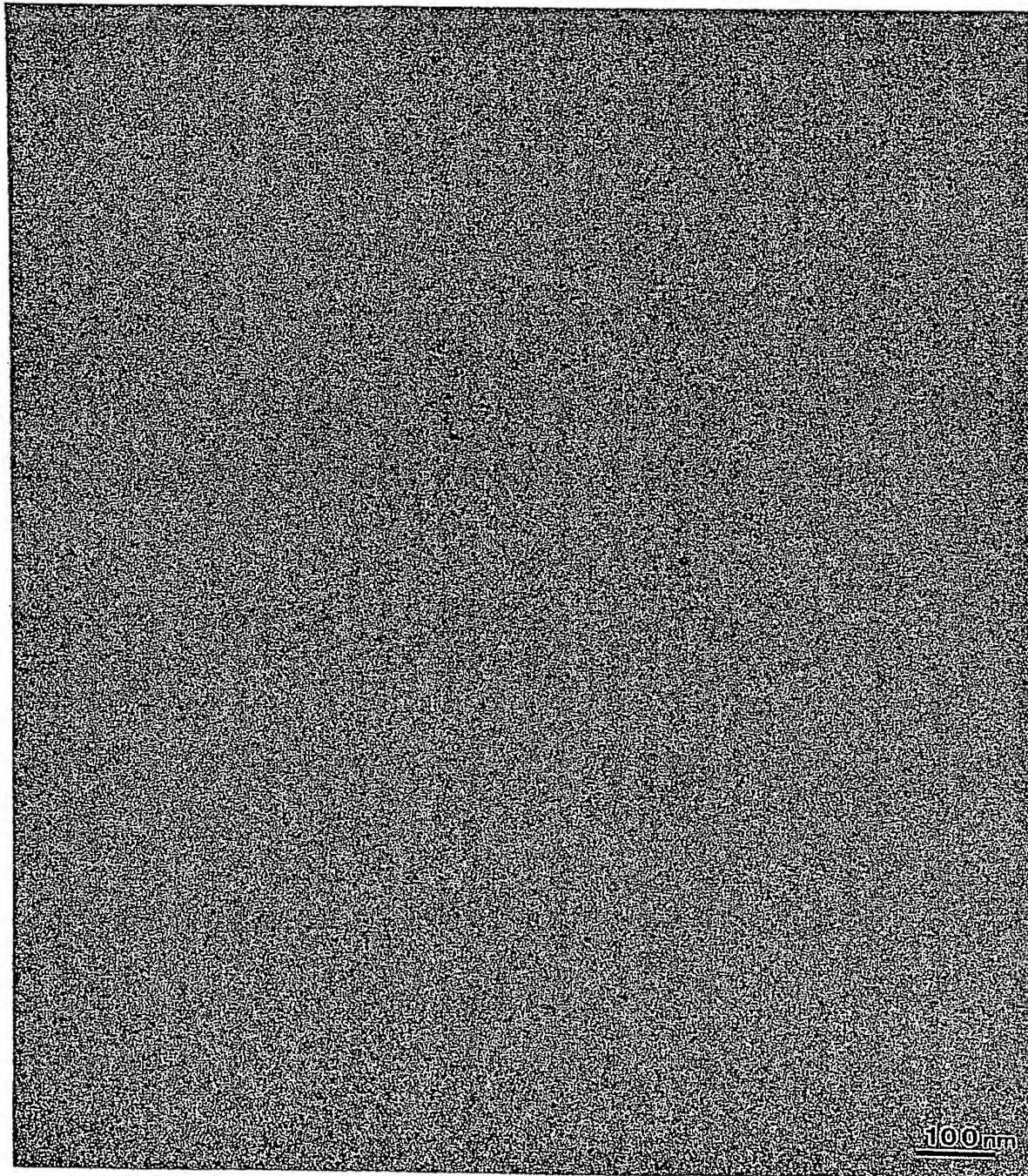
本発明のB-A-C型多分岐高分子化合物における、マイクロ相分離構造を示す電子顕微鏡写真である。

【書類名】

図面

BEST AVAILABLE COPY

【図 1】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 高いイオン伝導性を有する固体電解質の基材となる多分岐高分子化合物及びその製造方法を開発し、さらに該多分岐高分子化合物と電解質塩とからなる優れた高分子電解質を提供する。

【解決手段】 B-A-B型ポリマーとして、アルコキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート単位からなるブロック鎖を有するトリブロック共重合体において、その両端にポリスチレンのような剛直なブロック鎖を配し、当重合体は特定の触媒と開始剤を使用するリビングラジカル重合法により製造する。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-214603
受付番号	50201083717
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 7月24日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000004307
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町2丁目2番1号
【氏名又は名称】	日本曹達株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100107984
【住所又は居所】	東京都港区赤坂二丁目8番5号 若林ビル3階 廣田特許事務所
【氏名又は名称】	廣田 雅紀

【選任した代理人】

【識別番号】	100102255
【住所又は居所】	東京都港区赤坂二丁目8番5号 若林ビル3階 廣田特許事務所
【氏名又は名称】	小澤 誠次

【選任した代理人】

【識別番号】	100118957
【住所又は居所】	東京都港区赤坂二丁目8番5号 若林ビル3階 廣田特許事務所
【氏名又は名称】	岡 晴子

【選任した代理人】

【識別番号】	100120086
【住所又は居所】	東京都港区赤坂2丁目8番5号 若林ビル3階 廣田特許事務所
【氏名又は名称】	▲高▼津 一也

次頁無

特願 2002-214603

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004307]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

氏 名

日本曹達株式会社